

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 07-245108

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 12/06

(21)Application number : 06-035661

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1994

(72)Inventor : SAEKI TOSHINA

MIURA AKIRA

WATANABE TOMOYA

SATO KOICHI

**(54) MANUFACTURE OF CATALYST LAYER FOR AIR ZINC BATTERY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a catalyst for an air zinc battery by which mechanical strength becomes excellent by excellently keeping binding force between catalyst layer constituting particles even if a quantity of polytetrafluoroethylene resin powder is reduced and a discharge characteristic becomes excellent by improving the pore distribution in a catalyst layer.

**CONSTITUTION:** In the case of manufacturing a sheet of a catalyst layer composed of respective powders of carbon powder, inorganic metallic oxide and PTFE resin, alcohol of liquid lubricant and aqueous solution containing a high polymer selected from polyacrylic acid or the salt, polyacrylic acid ester, methyl cellulose or carboxymethyl cellulose are mixed together. This is added to mixture of the powders, and is kneaded.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-245108

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88	K		
	4/90	X		
	12/06	F		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-35661

(22)出願日 平成6年(1994)3月7日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 佐伯 俊奈

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 三浦 晃

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 渡邊 朋也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 空気亜鉛電池用触媒層の製造法

(57)【要約】

【目的】 ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末の量を少量にしても触媒層構成粒子間の結着力を良好に保ち、機械的強度に優れるとともに、触媒層中の細孔分布を良好にして放電特性に優れた空気亜鉛電池用触媒を提供する。

【構成】 炭素系粉末、無機金属酸化物およびP T F E樹脂の各粉末からなる触媒層のシートを作製する際、液状潤滑剤のアルコールと、ポリアクリル酸またはその塩、ポリアクリル酸エステル、メチルセルロース、またはカルボキシメチルセルロースのうちから選ばれた高分子を含む水溶液とを混合し、これを前記粉末の混合物に添加して混練するものである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素系粉末、無機金属酸化物およびポリテトラフルオロエチレン樹脂の各粉末を混合する工程と、この混合物に、ポリアクリル酸またはその塩、ポリアクリル酸エステル、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースの群から選ばれた高分子を含む水溶液と、アルコールとを添加してこれらを混練する工程と、この混練物をシート状に成型する工程とからなる空気亜鉛電池用触媒層の製造法。

【請求項2】前記高分子を含む水溶液の濃度は1.5～2.5重量%であり、この水溶液をアルコールに対して重量比で0.5～1.0の割合で添加する請求項1記載の空気亜鉛電池用触媒層の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、空気亜鉛電池の、とくにその正極に用いる触媒層の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池では触媒物質を含有した導電性物質粉末とポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEとする）樹脂とからなる触媒層が電極として用いられており、この電極は前記導電性物質とPTFE樹脂を混合した混合物にアルコール類やグリコール類等の液状潤滑剤を添加して混練し、これをシート状に成型した後、シートを加熱してシート中の液状潤滑剤を揮発除去することにより作製している。

【0003】また、特開昭63-187574号公報にはPTFE樹脂と触媒を含有する触媒層と、PTFE樹脂と無機粉末を含有する層が一体に形成されたものや、特開平2-177264号公報にはPTFE樹脂と炭素粉末とからなる層と、PTFE樹脂と非炭素系粉末とからなる層が一体に形成されたものが提案されている。

【0004】ここで、撥水性のあるPTFE樹脂粉末は触媒粉末や導電性粉末の結着剤として使用されており、混練の際にPTFE樹脂は液状潤滑剤によって膨潤し、さらに機械的せん断力により繊維化される。このPTFE樹脂の微細繊維によって前記粉末間を三次元的に連結し、触媒層の機械的強度を高めている。そして、触媒層シート成型後にシートを加熱して液状潤滑剤を揮発除去することにより、混合した粉末間に微小細孔を多数生じさせ、酸素ガス、電解液および触媒層とからなる気-液-固相の三相界面を形成している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PTFE樹脂粉末は撥水性が高いので、触媒層中のPTFE樹脂の配合比が大きくなると電解液の触媒粉末や導電性粉末への浸透が妨げられ、これにより三相界面のバランスが崩れて触媒層電極の放電反応効率が低下していた。

【0006】一方、PTFE樹脂の配合比が小さいとP

2

TFE樹脂の微細繊維による粉末間の三次元的連結強度、すなわち結着力が低下していた。このため、PTFE樹脂粉末の添加量をできるだけ少なくしつつ触媒層の機械的強度を良好に保つことが望まれていた。

【0007】また、触媒層の構成粉末を液状潤滑剤とともに混練する際に、粉末間を結合する力が小さいと、混練後に触媒層のシートを加熱して前記液状潤滑剤を除去した場合、前記粉末間の結合がゆるみ、粉末間の細孔の大きさが必要以上に大きくなっていた。そして、電解液が細孔に浸透して細孔を塞いでしまい、粉末間への酸素ガスの供給が妨げられて電池の放電特性が低下していた。

【0008】本発明は、このような課題を解決するものであり、触媒層中のPTFE樹脂の量を少量にしても触媒層構成粒子間の結着力を良好に保ち、機械的強度に優れるとともに、触媒層中の細孔分布を良好にして放電特性に優れた空気亜鉛電池用触媒層を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明の空気亜鉛電池用触媒層の製造法は、炭素系粉末、無機金属酸化物およびポリテトラフルオロエチレン樹脂の各粉末を混合する工程と、この混合物にポリアクリル酸またはその塩、ポリアクリル酸エステル、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースの群から選ばれた1種の増粘剤を含む水溶液と、アルコールとを添加して混練する工程と、この混練物をシート状に成型する工程とからなるものである。

【0010】

【作用】本発明の空気亜鉛電池用触媒層の製造法では、炭素系粉末、無機金属酸化物およびPTFE樹脂の各粉末からなる触媒層を作製する際、液状潤滑剤のアルコールと、ポリアクリル酸またはその塩、ポリアクリル酸エステル、メチルセルロース、またはカルボキシメチルセルロースのうちから選ばれた高分子を含む水溶液とを混合し、これを前記粉末の混合物に添加して混練するものである。したがって、触媒層の撥水性が高くなることを防ぐために触媒層中のPTFE樹脂の配合比をできるだけ少なくした場合でも、前記水溶液中の高分子が潤滑剤の粘性を高めるとともに結着剤としてはたらくため、触媒層構成粒子間の結合力を高めることができる。

【0011】また、触媒層をシート状に成型した後、シートを加熱してシート中のアルコールおよび前記高分子を除去するが、前記高分子が触媒層構成粒子間の結合力を高めているので、アルコールおよび高分子の除去後に粉末間の結合がゆるむことはなく、粉末間の細孔が大きくなることはない。

【0012】このため、触媒層中の細孔を適度な大きさに保って粉末間への電解液の浸透と酸素ガスの供給を良好に行うことができ、放電特性に優れた空気亜鉛電池を

50

提供することができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0014】本発明の空気亜鉛電池用触媒層の製造法を以下に示す。まず、エタノールに濃度2重量%のポリアクリル酸水溶液をエタノールの重量に対して、0、0.2、0.5、0.75、1、1.5の割合で添加した。そして、このエタノールを、炭素系粉末46.5重量%、マンガン酸化物の粉末46.5重量%、PTFE樹脂粉末7重量%からなる混合物に添加した。ここで、前記エタノールの添加量と、前記粉末の混合物の総量との比率は1:1とした。ついで、これらを混練しこの混練物をシート状に成型した後、各シートを110℃で1時間乾燥して水やエタノールを蒸発させた。さらに、各シートの片面にポリプロピレン製の空気拡散層を配した後、これらを310℃で2時間乾燥し、触媒層中のポリアクリル酸を除去した。

【0015】また、ポリアクリル酸水溶液の濃度を1重量%とした以外は、上記と同様の触媒層を作製した。

【0016】次に上記の各触媒層シートを用いてシート\*20.

\*の引張強度および電流特性を測定した。

【0017】ここで、電流特性の測定方法は、半電池試験セルを用い、触媒層シートの片側をネット状の集電体に一定圧力で圧着し、触媒層側を濃度40重量%のKOH水溶液中に浸し、空気拡散層側を空気にさらして、参照電極にはHg/HgOを、対極には白金を用いて行った。また、測定電流値は空気亜鉛電池の電池電圧で0.9Vに相当する電位である-200mVでの単位面積当たりの電流値とした。

【0018】また、電流値は触媒層シートを作製した後の初度とシートを60℃で14日間、亜鉛粉を分散したゲル状電解液上に放置したものとを測定した。

【0019】この結果を、ポリアクリル酸の添加によるエタノールの粘度の変化とともに(表1)および(表2)に示す。(表1)はポリアクリル酸水溶液の濃度が1重量%、(表2)は前記濃度が2重量%の場合である。

【0020】

【表1】

1重量%ポリアクリル酸 水溶液の添加量 (エタノールに対する割合)	20℃での粘度 (mPa・s)	引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	電 流 特 性 (mA/cm <sup>2</sup> )	
			初 度	60℃14日経
0	1.19	1.75	80	65
0.25	10	1.70	77	62
0.50	20	1.79	79	65
0.75	36	1.84	81	66
1.00	55	1.90	81	65
1.50	75	1.88	82	62

【0021】

※ ※【表2】

2重量%ポリアクリル酸 水溶液の添加量 (エタノールに対する割合)	20℃での粘度 (mPa・s)	引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	電流特性 (mA/cm <sup>2</sup> )	
			初 度	60℃14日経
0	1.19	1.75	80	65
0.25	250	1.70	78	63
0.50	600	2.66	79	71
0.75	850	2.90	78	72
1.00	1200	3.02	77	70
1.50	1800	2.45	70	55

【0022】(表1)からわかるように、ポリアクリル酸水溶液の濃度が1重量%では触媒層の粘度を少し向上

させることはできるが、触媒層シートの引張強度を高めることはできなかった。

【0023】一方、(表2)に示したように、ポリアクリル酸水溶液の濃度を2重量%とした場合には、この水溶液をエタノールの重量に対して0.5~1.0の割合で添加すると、触媒層の引張強度およびその電流特性を向上させることができた。

【0024】ポリアクリル酸水溶液の添加量がエタノールの重量に対して0.5より小さいと、添加量が少ないために触媒層の強度および電流特性に向上が見られなかった。また、ポリアクリル酸水溶液の添加量がエタノールの重量に対して1より大きくなると、添加量が過剰になるため、この過剰のポリアクリル酸を除去した後の触媒層では細孔の大きさが必要以上に大きくなっていた。そして、粉末間の結着力が低下するとともに細孔中に電解液が過剰に浸透して、酸素ガス、電解液、触媒層とからなる三相界面のバランスが崩れ、保存後の放電特性が低下した。

【0025】以上の結果から、エタノールに対するポリアクリル酸水溶液の添加量は重量比で0.5~1.0の範囲が良く、エタノールとポリアクリル酸水溶液を混合溶液の粘度は600 mPa・s以上であることが好ましい。

【0026】なお、本実施例では、ポリアクリル酸水溶液の濃度を2重量%としたが、この濃度を1.5~2.5重量%の範囲としても同様の効果が得られた。

【0027】また、本実施例では増粘剤としてポリアク\*

\*リル酸を用いたが、この他にポリアクリル酸ソーダやポリアクリル酸エステル等のアクリル系水溶性高分子、またはメチルセルロースやカルボキシメチルセルロースであっても同様の効果が得られ、さらにエタノール以外のアルコール類を用いても同様の効果が得られた。

【0028】

【発明の効果】以上のように、本発明の空気亜鉛電池用触媒層の製造法は、炭素系粉末、無機金属酸化物およびPTFE樹脂の各粉末からなる触媒層のシートを作製する際、液状潤滑剤のアルコールと、ポリアクリル酸またはその塩、ポリアクリル酸エステル、メチルセルロース、またはカルボキシメチルセルロースのうちから選ばれた高分子を含む水溶液とを混合し、これを前記粉末の混合物に添加して混練するものである。したがって、触媒層の撥水性が高くなることを防ぐために触媒層中のPTFE樹脂の配合比をできるだけ少なくした場合でも前記水溶液中の高分子が潤滑剤の粘性を高めるとともに結着剤としてはたらくため、触媒層構成粒子間の結着力を高めることができる。

【0029】そして、触媒層を成型後、加熱して触媒層中のアルコールや前記高分子を除去しても、触媒層の構成粒子間の結合力が高いので粒子間の結合にゆるみが生じることはなく、粉末間に適度な大きさの細孔を有する触媒層を得ることができる。したがって、触媒層と電解液と酸素ガスの三相界面のバランスが良好で放電特性に優れた空気亜鉛電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 公一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内